

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2005 (06.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/040251 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 3/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002348

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Oktober 2004 (20.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 49 061.2 22. Oktober 2003 (22.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH** [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KASKEL, Stefan** [DE/DE]; Liebigstr. 8, 01069 Dresden (DE). **HOLLE, Ullrich** [DE/DE]; Höhenweg 7, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). **ALTHUES, Holger** [DE/DE]; Hingbergstrasse 122, 45470 Mülheim an der Ruhr (DE). **PALKOVITS, Regina** [DE/DE]; Paul-Essers-Strasse 11, 45468 Mülheim an der Ruhr (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PLASTICS CONTAINING FILLERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FÜLLSTOFFE ENTHALTENDEN KUNSTSTOFFEN

(57) Abstract: A method for the production of plastics containing fillers is disclosed, in which a reactive precursor for the filler is mixed with the polymer precursor, the reactive precursor for the filler is converted into the filler and the polymer precursor is polymerised to form the plastic. The filler generated thus has a particle size in the nanometre range which are evenly distributed in the precursor and also in the finished plastic, such that the appearance of the plastic, for example, the transparency of the finished plastic, is not affected.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen beansprucht, in welchem eine reaktive Vorstufe des Füllstoffs der Polymervorstufe vermischt wird, die reaktive Vorstufe des Füllstoffs in den Füllstoff umgesetzt wird und die Polymervorstufe zum Kunststoff polymerisiert wird. Die erzeugten Füllstoffe weisen eine Teilchengröße im Nanometerbereich auf und sind gleichmäßig in der Vorstufe und somit auch im fertigen Kunststoff verteilt, so dass das Erscheinungsbild, z. B. die Transparenz des fertigen Kunststoffs, nicht beeinträchtigt wird.

WO 2005/040251 A2

Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen, insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von transparenten, Füllstoffe enthaltenden Formkörpern.

10 Anorganische Füllstoffe dienen zur Veränderung oder Abstimmung von mechanischen und chemischen Eigenschaften z.B. zur Verringerung der Brennbarkeit von Polymeren und Kunststoffen. Transparente Kunststoffe waren bisher nur schwer durch anorganische Füllstoffe modifizierbar, ohne dass es dabei zur Eintrübung des Kunststoffes kam, weil anorganische Partikel mit einem Durchmesser > 300 nm oder
15 Aggregate kleinerer Partikel zu Lichtstreuungseffekten führen, welche die Trübung des Kunststoffes verursachen. Kleine anorganische Partikel (< 300 nm, Nanopartikel), welche innerhalb des Kunststoffes separiert voneinander vorliegen, führen nur zu geringen Streueffekten, so dass die Transparenz des Kunststoffes erhalten bleibt. Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines allgemein anwendbaren Verfahrens,
20 welches die Herstellung anorganischer Nanopartikel innerhalb von Kunststoffen erlaubt, wobei die *in situ*-Generierung innerhalb einer Mikroemulsion genutzt wird, in welcher das zur Herstellung des Kunststoffes nötige Monomer die Ölphase der Mikroemulsion bildet.

25 Anorganische Füllstoffe werden seit langem zur Modifizierung physikalischer und chemischer Eigenschaften von Kunststoffen verwendet. Insbesondere in den letzten Jahren ist die Integration nanopartikulärer Füllstoffe in Kunststoffmaterialien zunehmend untersucht worden. Dabei können zwei Strategien unterschieden werden:

1. Herstellung und Isolierung von Nanopartikeln und nachfolgende Integration in den Kunststoff. Herstellung und Integration werden nicht parallel durchgeführt.
- 30 2. Herstellung der Nanopartikel innerhalb der Polymermatrix durch Modifizierung des Polymers d.h. parallele Herstellung von Partikeln und Polymer.

Der Vorteil der zuerst genannten Verfahrensweise ist, dass auf bekannte Herstellungsverfahren zur Herstellung von Nanopartikeln wie das Aerosil-Verfahren, Sol-Gel
35 Techniken oder die Mikroemulsionsmethode zurückgegriffen werden kann. Um diese in Kunststoffe zu integrieren, müssen die Partikel oberflächenmodifiziert werden, was zum Teil

zu hohen Kosten führt, wenn z.B. funktionalisierte Silane eingesetzt werden. Des weiteren wirkt sich nachteilig aus, dass die Partikel zunächst isoliert werden müssen. So erlaubt das Aerosil-Verfahren oder die Mikroemulsionsmethode zwar die Herstellung anorganischer Nanopartikel, anschließende Isolierschritte wie Trocknung und thermische Behandlung im Fall der Mikroemulsionsmethode führen jedoch zu Aggregaten oder Zusammensintern der Primärpartikel, was das Dispergieren der Partikel in die organische Matrix erschwert oder gar unmöglich macht. Bei der zweiten Strategie werden beispielsweise funktionalisierte Monomere oder Blockgruppen wie POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) eingesetzt, welche entweder als solche in das Polymer integriert werden oder während der Polymerisation in einer Sol-Gel Reaktion weiter umgesetzt werden, wobei durch die räumliche Separation der funktionalisierten Monomere eine homogene Verteilung der anorganischen Phase erreicht wird. Vorgeformte Gruppen wie POSS bleiben in der Matrix erhalten, sind allerdings sehr teuer und die Größe der anorganischen Partikel ist nur wenig variabel. POSS-Gruppen stellen im Sinne der hier angestrebten Erfindung keine Nanopartikel sondern wohldefinierte molekulare Baugruppen dar. Die weitere Umsetzung von funktionalisierten Baugruppen oder die Kombination von Sol-Gel Prozess und Polymerisation führen zwar zur homogenen Verteilung der anorganischen Baugruppen, allerdings lässt sich die Größe der entstehenden Nanopartikel nur schwer steuern. Diese Strategie kann zu einer Verteilung der anorganischen Komponente auf molekularer Ebene führen, oder zur unkontrollierten Vernetzung der anorganischen Phase, was zu größeren Agglomeraten aus Nanopartikeln führt bis hin zur Phasenseparation. Die homogene, molekulare Verteilung der anorganischen Komponente führt zwar zu transparenten Kunststoffgläsern, jedoch zeigen die anorganischen Komponenten nicht die für anorganische Nanopartikel charakteristischen physikalischen Eigenschaften und erlauben somit nicht die Einführung einer Funktion wie z.B. Lumineszenz bei Halbleitern, welche für die anorganische bulk-Phase oder das Nanopartikel charakteristisch ist. Auf der anderen Seite führt die unkontrollierte Bildung von Aggregaten oder Phasenseparation zur Trübung des Kunststoffes, so dass keine transparenten Kunststoffe erhalten werden können.

Der vorliegenden Erfindung lag demgemäß die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen zur Verfügung zu stellen, das die oben aufgeführten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere soll das Verfahren die Herstellung von transparenten Kunststoffen ermöglichen, deren Transparenz durch Zusatz der Füllstoffe gegenüber dem reinen Kunststoff nicht bzw. kaum sichtbar verringert ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- eine reaktive Vorstufe des Füllstoffs der Polymervorstufe vermischt wird,
- die reaktive Vorstufe des Füllstoffs in den Füllstoff umgesetzt wird und
- 5 - die Polymervorstufe zum Kunststoff polymerisiert wird.

In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden die Füllstoffe erst in situ, vorzugsweise in der wässrigen Phase einer w/o-Mikroemulsion oder Miniemulsion, gebildet. Die erzeugten Füllstoffe weisen eine Teilchengröße im Nanometerbereich auf und sind gleichmäßig in der Vorstufe und somit auch im fertigen Kunststoff verteilt. Das Erscheinungsbild des fertigen Kunststoffs, z. B. die Transparenz, wird auch bei relativ hohen Schichtdicken nicht beeinträchtigt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Polymervorstufe in einer Mini- oder Mikroemulsion vor. Die Micellen weisen üblicherweise einen Durchmesser bis ca. 100 nm auf, vorzugsweise bis zu 50 nm, insbesondere bis zu 20 nm. Emulsionen mit größeren Micellen sind weniger bevorzugt, da es zu Lichtstreuungseffekten kommen kann. In dieser Ausführungsform bildet das Monomer die Ölphase bzw. ist in dieser enthalten. Diese Emulsion kann auch als inverse Emulsion bezeichnet werden, da die Hauptphase von der Ölphase gebildet wird und nicht wie sonst bei Emulsionen von der wässrigen Phase.

Die reaktive Vorstufe des Füllstoffs wird in dieser Ausführungsform mit der einer w/o-Mikroemulsion oder Miniemulsion einer flüssigen Polymervorstufe oder einer Lösung der Polymervorstufe vermischt. Die reaktive Vorstufe für den Füllstoff liegt in der wässrigen Phase vor und reagiert vorzugsweise mit dem Wasser, zum Beispiel durch Hydrolyse, oder durch Fällungsreaktion mit einer Verbindung, wie einem Salz, die in der wässrigen Phase vorliegt oder zugeführt wird, unter Bildung des Füllstoffs. Diese Ausführungsform hat den Vorteil, dass die reaktive Vorstufe des Füllstoffs gleichmäßig im Monomer und demzufolge auch im Endprodukt verteilt ist.

Unter Polymervorstufe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind flüssige bzw. lösliche polymerisierbare Monomere, Oligomere oder Polymere zu verstehen, die durch übliche Polymerisationsreaktionen in das fertige Polymer umgesetzt werden können. Vorzugsweise werden Monomere und Oligomere oder zur Herstellung von Copolymeren Gemische von Monomeren und/oder Oligomeren eingesetzt. Als Polymervorstufen werden besonders bevorzugt solche eingesetzt, die zu transparenten Endprodukten führen. Beispiele für

geeignete Monomere sind Acrylsäure und deren Derivate und deren Salze, Methacrylsäure und deren Salze, Styrol und Alkene, Ethylenterephthalsäuren und Ethylenterephthalsäure, Vorstufen von Polycarbonaten, Polyepoxiden, Ethylen-Norbornen-Copolymeren und beliebigen Copolymerisaten der entsprechenden Monomere.

5

Die Füllstoffe sind vorzugsweise ausgewählt aus anorganischen Verbindungen, insbesondere aus Hydroxiden Oxiden, Sulfiden, Phosphaten, Carbonaten, Fluoriden, besonders bevorzugt aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , BaTiO_3 , PbZrO_3 , LiNbO_3 , Zeolithe, MgO , CaO , ZnO , Fe_3O_4 , ZnS , CdS , CaCO_3 , BaCO_3 , CaSO_4 , CaF_2 , BaF_2 .

10

Aber auch lumineszierende Verbindungen können eingesetzt werden, wie die bereits genannten BaF_2 , ZnO , ZnS und CdS oder Y_2O_3 , YVO_4 , Zn_2SiO_4 , CaWO_4 , MgSiO_3 , SrAl_2O_4 , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, BaFCl , LaOBr , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ und dgl. ZnSe genannt werden. Durch die allgemeine Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die anorganische Komponente in weiten Grenzen variierbar. Die Partikel

weisen vorzugsweise eine Teilchengröße im Nanometerbereich auf. Um in transparenten Kunststoffen deren Transparenz zu erhalten und die Lichtstreuung durch die Füllstoffe möglichst gering zu halten, ist die Teilchengröße der Füllstoffe vorzugsweise kleiner 300 nm, möglichst aber noch kleiner, bevorzugt zwischen 5 und 50 nm mit einer engen Größenverteilung.

15

20

Zur Durchführung des Verfahrens wird in dieser Ausführungsform zunächst in an sich bekannter Weise eine Mikroemulsion oder Miniemulsion aus Polymervorstufe, Wasser und einem Tensid hergestellt. Als Tenside kommen nichtionische Tenside z.B. ethoxylierte Fettalkohole oder ionische Tenside oder amphiphile Blockcopolymere in Betracht. Zur

besseren Integration der gebildeten Füllstoff-Partikel können auch polymerisierbare Tenside eingesetzt werden.

25

Aufgrund des generischen Charakters ist das Verfahren sehr allgemein anwendbar. Es ist nicht auf bestimmte Monomere begrenzt. Durch Verwendung unterschiedlicher Tenside oder

Blockcopolymere können im erfindungsgemäßen Verfahren eine Vielzahl von polaren und unpolaren Polymervorstufen verwendet werden.

30

Anschließend wird die reaktive Vorstufe des Füllstoffs zugegeben.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der reaktive Vorstufe des Füllstoffs mit der Polymervorstufe oder einer Lösung der Polymervorstufe in einem organischen Lösungsmittel vermischt.

5 Zur Erzeugung der anorganischen Füllstoffpartikel dienen beispielsweise Alkoxide der allgemeinen Zusammensetzung $M(OR)_s$, ($M = Al, Si, Ti, Zr, Zn$ usw.), welche in der wässrigen Phase der Mikroemulsion beispielsweise durch Hydrolyse und Kondensation zur Bildung der Partikel führen. Liegt das Gemisch aus Polymervorstufe und reaktive Vorstufe des Füllstoffs nicht als Emulsion vor, kann zur Umsetzung zum Füllstoff eine entsprechende
10 Reaktionskomponente, z. B. Wasser, zugesetzt werden. Es können auch Gemische von verschiedenen Verbindungen der reaktiven Vorstufe eingesetzt werden. So können unterschiedliche Alkoxide wie $Si(OR)_4$, $Ti(OR)_4$ etc. eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäße Verfahren können auch solche Füllstoffe eingearbeitet werden, die
15 durch Fällungsreaktionen unter Bildung von schwerlöslichen Salzen erhältlich sind, wie z.B. ZnS , CdS , wie durch Einleiten von H_2S in die flüssige Polymervorstufe, oder Carbonate, durch Einleiten von CO_2 in die flüssige Polymervorstufe, Phosphate, die durch Fällungsreaktion mit löslichen Phosphaten oder Phosphorsäure erhalten werden, Fluoride, die durch Fällungsreaktion z.B. mit NH_4F erhalten werden können, sowie weitere Salze die
20 auf diese Weise erhältlich sind. Eines der Kationen oder Anionen des herzustellenden Salzes kann auch als Gegenion eines ionischen Tensides eingesetzt werden. Zur Herstellung von Salzen kann auch die Zwei-Emulsionen-Technik eingesetzt werden. Dabei wird jeweils eine Komponente der zur Fällung nötigen Reagenzien in der wässrigen Phase einer w/o-Mikroemulsion gelöst, deren Ölphase aus dem entsprechenden Monomer besteht, und die
25 Komponenten werden durch Vereinigung der Emulsionen zur Reaktion gebracht.

Es können aber auch Salze innerhalb der wässrigen Phase einer Emulsion gelöst werden, welche durch Reaktion mit einem Gas oder einer zweiten Mikroemulsion zu einer Fällung innerhalb der inversen Micellen führen.

30 Die Größe der Partikel kann insbesondere in Emulsionen, wie durch das Wasser/Tensid-Verhältnis und die Wahl des Tensids, gesteuert werden. Dies ist beispielsweise zur Steuerung physikalischer Eigenschaften wie Lumineszenz über die Größenquantisierung von Bedeutung und ermöglicht die gezielte Einstellung der Farbe eines lumineszierenden
35 Kunststoffglases. Nach Erzeugung der anorganischen Komponente wird die Monomerphase

polymerisiert und die Partikel, welche in den Micellen isoliert voneinander vorliegen, werden in der Matrix eingeschlossen.

Im nachfolgenden Verfahrensschritt wird die Polymervorstufe in Gegenwart des in situ erzeugten Füllstoffes in an sich bekannter Weise polymerisiert. Liegt das zu polymerisierende Gemisch als w/o-Emulsion vor, so kann die Polymerisation als Substanzpolymerisation erfolgen. Die Substanzpolymerisation eignet sich zur Herstellung von Gegenständen mit höherer Schichtdicke und auch zur Herstellung von Erzeugnissen mit komplexem Aufbau.

Die Polymerisation kann z. B. zur Herstellung von Filmen auch als sog. Lösungspolymerisation durchgeführt werden, indem die Polymervorstufe in der Ölphase mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt und anschließend polymerisiert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann der die Füllstoffe enthaltende Kunststoff als transparenter Film erhalten werden.

In Abhängigkeit von der gewählten Polymervorstufe können beliebige Füllstoffe enthaltende Kunststoffe hergestellt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von transparenten, anorganische Nanopartikel enthaltenden Kunststoffgläsern.

In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird die nach Erzeugung der Füllstoffpartikel erhalten Mischung in eine Form gegeben und in der Form polymerisiert.

Zur Herstellung von Beschichtungen, z. B. auf transparenten Scheiben/Platten wird die nach Erzeugung der Füllstoffpartikel erhalten Mischung auf die zu beschichtende Fläche aufgebracht und anschließend polymerisiert.

Beispiele**A Herstellung der Mikroemulsion**

6,5 ml Methacrylsäure-methylester und 0,48 ml destilliertes Wasser werden vorgelegt. Unter Rühren wird das Tensid Lutensol AO11 (2,03 g) zugegeben, bis es zum Aufklaren der Emulsion kommt. Anschließend werden 0,2 (0,018 g) AIBN (Azoisobutyronitril) für die anschließende radikalische Polymerisation zugefügt. Die transparente Mikroemulsion wird weitere 10 min unter Rühren homogenisiert.

B Herstellung der Anorganischen Nanopartikel in der Mikroemulsion und Polymerisation

Anschließend werden 2,7 ml einer Mischung aus 50 %Tetraethylorthosilikat und 50 % Methacrylsäure-methylester unter Rühren zugetropft. Die transparente Emulsion wird in Glasampullen (d = 10 mm) abgefüllt, zur Entgasung mit Argon gespült und unter leichtem Vakuum eingeschmolzen. Die Polymerisation erfolgt bei 45°C in einem temperierten Wasserbad innerhalb von 8 h Stunden, die Probe wird weitere 3 h bei 90°C ausgehärtet. Das Produkt ist ein transparentes Polymerisat aus MMA mit einer homogenen Verteilung von SiO₂-Partikeln sehr enger Größenverteilung im Bereich weniger Nanometer.

Die Elektronenmikroskopische Abbildung eines Mikrotomschnittes des in Beispiel 1 beschriebenen Kunststoffglases, welches anorganische (SiO₂) Nanopartikel enthält, ist in der beigefügten Figur dargestellt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Füllstoffe enthaltenden Kunststoffen,
- 5 dadurch gekennzeichnet, dass
 - eine reaktive Vorstufe des Füllstoffs der Polymervorstufe vermischt wird,
 - die reaktive Vorstufe des Füllstoffs in den Füllstoff umgesetzt wird und
 - die Polymervorstufe zum Kunststoff polymerisiert wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe ausgewählt sind aus anorganischen Verbindungen, deren Teilchengröße vorzugsweise kleiner 300 nm beträgt, möglichst aber noch kleiner und zwar 5-50 nm mit einer engen Größenverteilung.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllstoffe ausgewählt sind aus Oxiden, Sulfiden, Phosphaten, Carbonaten, Fluoriden, insbesondere aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)$, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , BaTiO_3 , PbZrO_3 , LiNbO_3 , Zeolithe, MgO , CaO , ZnO , Fe_3O_4 , ZnS , CdS , CaCO_3 , BaCO_3 , CaSO_4 , CaF_2 , BaF_2 .
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymervorstufe in der Öl-Phase einer w/o-Emulsion vorliegt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktive Vorstufe des Füllstoffs mit dem oder in dem in der Emulsion vorliegenden Wasser unter Bildung des Füllstoffs reagiert.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation der Polymervorstufe als Substanzpolymerisation erfolgt.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff ausgewählt ist aus transparenten Kunststoffen, insbesondere auf Basis von Polyacrylsäure und deren Salzen, Polymethacrylsäure und deren Salzen, Polystyrolen, Polyolefinen sowie beliebigen Copolymeren der voranstehenden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von transparenten Formkörpern.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von transparenten Beschichtungen auf Oberflächen.

